Vol. XIII, No. 12. December 1937

植物研究雜誌
THE JOURNAL OF JAPANESE BOTANY
第十三卷 第十二號 (通卷第百三十六號) 昭和十二年十二月發行

Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe.

IV. Mitteilung[1]

Von Y. ASAHINA.

朝比奈泰彦 : 地衣成分ノ顯微化學的證明法 (其四)

Spezieller Teil.

V. Nachtrag zum Nachweis der Evern-, Divaricat-, Barbatin- und Diffractasäure.

Von Y. ASAHINA und M. MITUNO.

Evernsäure.[2]

Obwohl die Evernsäure durch die aus der G.A.W.-Lösung oder G.E.-Lösung umkrystallisierte Krystallform, sowie durch die des Kaliumsalzes sicher erkannt wird, so doch bildet sie auch gut ausgebildetes Pyridin-bezw. Chinolinsalz, welche bei der Erkennung zu Rate gezogen werden können. Auf Zusatz von der G.W. Py.-Lösung bildet nämlich die Evernsäure nach einigem Stehen sternfömig gruppierte, gebüschelte Nadeln (Pl. V, Fig. 1). Das Chinolinsolz, welches dem Pyrinsalz ziemlich ähnlich ist, wird erst durch gelindes Erwärmen mit der G. A. Q.-Lösung gebildet (Pl. V, Fig. 2).

Divaricatsäure.[3]

Zur Erkennung der Divaricatsäure erweisen sich die aus der G. A.W.-Lösung erkaltenen, charakteristischen Krystallform und das warzenförmige Bar-

1) III. Mitteil.: Diese Zeitschrift, XIII, p. 529 (1937).
2) Diese Zeitsch. vol. XII., p. 864 (1936).
3) Ebenda, p. 866 (1936).

yumsalz als das bequemste. Auf Zusatz von der G.W. Py.-Lösung bildet sie bei gelindem Erwärmen feine Nadeln von gerader Auslöschung. Mit der G. A.Q.-Lösung bildet sie unter den von uns eingehaltenen Bedingungen überhaupt keine Krystalle.

Barbatinsäure (=Coccellsäure).[4]

Beim Umkrystallisieren zwischen Deckglas und Objektträger aus der G. E.-Lösung bildet die reine Barbatinsäure ausschliesslich die regelmässigen, kurzen Prismen[5]. Krystallisiert man aber die Extrakte barbatinsäurehaltigen Flechten (besonders von der *Usnea longissima*) unter denselben Bedingungen um, so erhält man neben den oben erwähnten regelmässigen Prismen, manchmal ausschliesslich bootförmige Prismen (Pl. V, Fig. 3), deren Seitenflächen mehr oder weniger stark gewölbt und von gebogenen Kanten begrenzt sind.

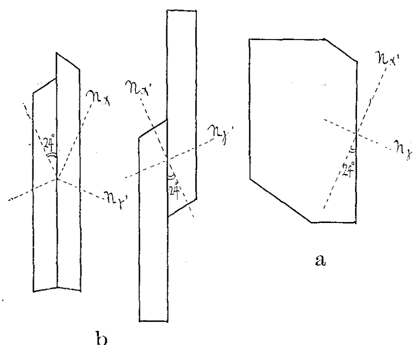


Fig. 44. Barbatinsaures Pyridin.
a. Einzelkrystall. b. Zwillinge.

Bei gelindem Erwärmen zwischen Deckglas und Objektträger unter Zusatz von der G. W. Py.-Lösung bildet die Barbatinsäure dünne, viereckige, oft diagonal obgestutzte Tafeln von schiefer Auslöschung ($\varphi=24°$) (Fig. 44; Pl. V, Fig. 4). Beim Behandeln mit der G. A.Q.-Lösung konnten wir aus der Barbatinsäure kein gut ausgebildetes Salz bekommen.

Seinerzeit hatte ZOPF[6] in *Cladonia Flœrkeana* f. *intermedia*, *Cl. bacillaris* f. *clavata*, *Cl. macilenta* v. *styracella* und in *Cl. coccifera* v. *stemmata* neben Coccellsäure (=Barbatinsäure) ein neutraler Bestandteil, Cenomycin, gefunden. Die Löslichkeit und Eisenchloridreaktion des Cenomycins stimmen mit denen der Barbatinsäure fast überein. Es soll sich von der letzteren durch den einige Grade höher liegenden Schmelzpunkt, die verschiedene Krystallform und vor allem durch die neut-

4) Diese Zeitsch. vol. XII., p. 868 (1936).

5) Sehr genaue Figuren der Barbatinsäure nach Zopf, vergl Flechtenstoffe, s. 246, Fig. 37 unter Coccellsäure (=Barbatinsäure!).

9) Ber. d. dentsch. Bot. Ges. XXVI (1907), s. 55.

rale Reaktion unterscheiden. Eine Analyse des Cenomycins hatte ZOPF nicht ausgeführt. Bei freiwilligem Verdunsten eines Äther-Auszugs der *Cladonia Flœrkeana* erhält man an der oberen Wand des Gefässes breite Täfelchen vom demselben Habitus wie ZOPF für Conomycin zuschrieb. Aber bei weiterem Umkrystallisieren zwischen Deckglas und Objektträger aus der G. E.-Lösung wandelten sie sich vollständig zu den kurzen, derben Prismen und deren Aggregaten um, die von denen der Barbatinsäure kaum verschieden sind. Ferner lieferten die breiten Täfelchen vom sogenannten Cenomycin das oben erwähnte Pyridinsalz der Barbatinsäure. Auch makrochemisch untersucht, liess sich keine neutrale Substanz wie Cenomycin in *Cladonia Flœrkeana* nachweisen. Hieraus folgt, dass das Cenomycin von ZOPF keine besondere Substanz, sondern Barbatinsäure von etwas verschiedenem Habitus ist. Da sich die Barbatinsäure beim Erhitzen zersetzt, so hängt ihr Schmelzpunkt von der Erhitzungsweise ab ; die angebliche Unlöslichkeit des Cenomycins in Bicarbonatlösung ist wohl darauf zurückzuführen, dass ZOPF sein Cenomycin mit der Bicarbonatlösung nicht lange genug in Berührung gebracht hatte.

Deffractasäure.[7]

Wie früher angegeben, lässt sich die Diffractasäure durch die Bildung vom neumondartig krystallisierenden Natriumsalz sehr leicht erkennen. Zur weiteren Charakterisierung hat sich das Pyridinnsalz sehr gut erwiesen.

„Auf Zusatz von der G.W. Py.-Lösung bildet die Diffractasäure, im Laufe von etwa 10 Minuten, lange Prismen, deren breitere Seitenfläche einen stumpfen Winkel von 110° aufweist. Auslösung schief (φ = ca. 3°) (Fig. 45 ; Pl. V, Fig. 5). Mit der G. A. Q.-Lösung bildet die Diffractasäure kein gut ausgebildetes Salz.

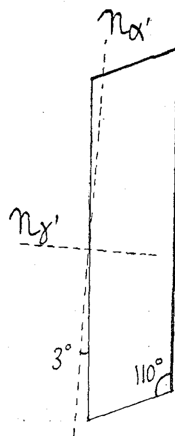


Fig. 45

III. Nachweis der Flechtenstoffe, die durch Chlorkalk nicht gerötet werden. (Fortsetzung)

Von Y. ASAHINA und M. MITUNO.

7) Diese Zeitsch. Vol. XII., p. 870 (1936).

7. **Umbilicarsäure** $C_{25}H_{22}O_{10}$.

Die Umbilicarsäure kommt, begleitet von Gyrophorsäure, in einigen *Gyrophora*-Arten[8] vor. HESSE[9] ermittelte die Zusammensetzung der Säure, deren chemische Konstitution(=Monomethyläther-gyrophorsäure) erst später von KOLLER und PFEIFFER[10] aufgeklärt wurde. Neuerdings haben ASAHINA und YOSIOKA[11] diese Säure synthetisiert und das Resultat von KOLLER im wesentlichen bestätigt.

Beim Umkrystallisieren zwischen Deckglas und Objektträger aus der G.E.-Lösung erscheint die reine Umbilicarsäure in Form von dünnen Täfelchen mit rhombischem Umriss oder manchmal von beiderseitig abgestutzten Ellipsen, sodass sie fassfömig aussehen. Zum weiteren Charakterisieren brauchbare Salze (anorganische, wie auch organische) konnten wir noch nicht darstellen. Makrochemisch ist es nicht leicht, die Umbilicar- und Gyrophorsäure von einander scharf zu trennen. Beim mikrochemischen Nachweis der Umbilicarsäure schadet aber die etwaige Beimengung der Gyrophorsäure nichts, denn die beiden Säuren krystallisieren mit gänzlich verschiedenen Habitus aus.

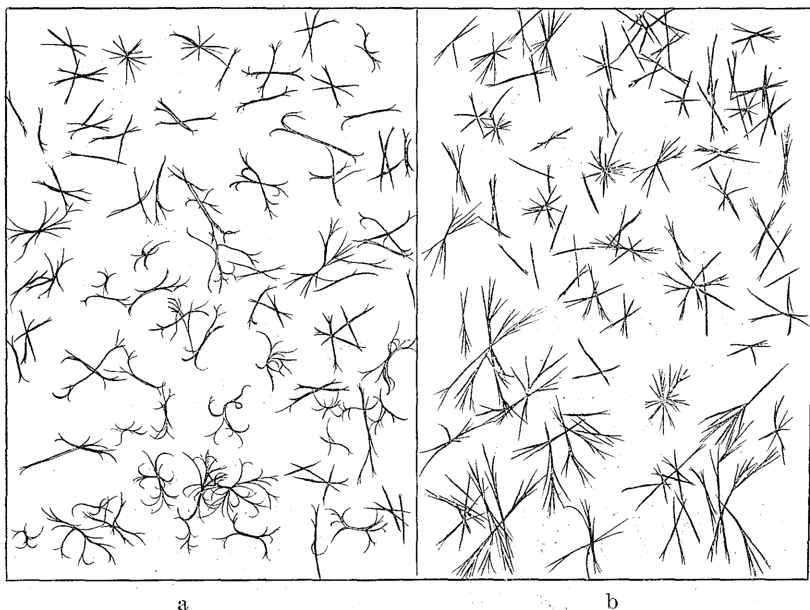
Versuchsbeispiel: Man extrahiert auf einem Objektträger ein kleines Thallus-Stück(etwa 1 qcm)von *Gyrophora hyperborea*, setzt zum getrockneten Extrakt einen Tropfen G. E-Lösung hinzu und erhitzt unter dem Deckglass bis zum lebhaften Sieden, wobei die Gyrophorsäure zum Teil ungelöst bleibt. Beim Erkalten erscheinen dicht gedrängte oder einzeln stehende Täfelchen, während die Gyrophorsäure winzige Warzen bildet und unter Polarisationsmikroskop wie Stärkekörner leuchtende Kreuze zeigt. (Pl. V, Fig. 6)

8. **Obtusatsäure** $C_{18}H_{18}O_7$ (Ramalsäure von KOLLER u. PFEIFFER).

ZOPF[12] nannte eine von ihm aus *Ramalina obtusata* (ARN.) isolierte Säure vom Schmp. 191° Obtusatsäure, die er aber nicht analysierte. Dann hatte

8) Zopf, Elechtenstoffe, s. 169.
9) Journ. praktische Chem. (2) *58*, 478 (1898); *63*. 545 (1901).
10) Monatschefte f. Chem. *62*, 241 (1933).
11) Berichte d. deutsch. Chem. Gesell. *70*, 200 (1937).
12) Liebigs Annalen, *352*, 24 (1907).

NAKAO[13] eine Flechtensäure $C_{18}H_{18}O_7$ aus einer mandschurischen *Ramalina*-Art mit der ZOPFschen Obtusatsäure identifiziert, deren Konstitution erst von ASAHINA und FUZIKAWA[14] aufgeklärt worden ist. Die Ramalsäure von HESSE[15] ist ein Gemisch von Obtusatsäure und Evernsäure.



a b

Fig. 46. Obtusatsäure aus G.E. Lösung.
a. evernsäurefrei. b. verunreinigt mit der Evernsäure

Krystallisiert man die reine Obtusatsäure zwischen Objektträger und Deckglas aus der G. E.-Lösung, so erhält man mehr oder weniger gekrümmte Nädelchen, deren Spitzen oft verzweigt und hakenfömig rüchwärts gekrümmt sind (Fig. 46 a). Wenn die Obtusatsäure mit der Evernsäure beigemischt ist, was bei den Ramalinen immer der Fall ist, erscheint die erstere in Form von fast geraden Nadeln (Fig. 46 b). Wird die Obtusatsäure unter Deckglas mit Kalium- oder Natriumcarbonatlösung versetzt und erwärmt, so entsteht beim Erkalten das Kalium- bezw. Natriumsalz in Form von gebündelten, Nadeln

13) Journal pharmac. Soc. Jap. No. 496, 1923; Chem. Zentralbl. *1925*, II 1768.
14) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 65, 580 (1932).
15) Journ. f. prakt. Chem. (2) *57*, 253 (1898).

(Fig. 47). Mit gesättigtem Barytwasser zusammengebracht erzeugt die Obtusatsäure dünne Täfelchen, die chrysanthemumblütenartige Aggregate bilden (Fig. 48).

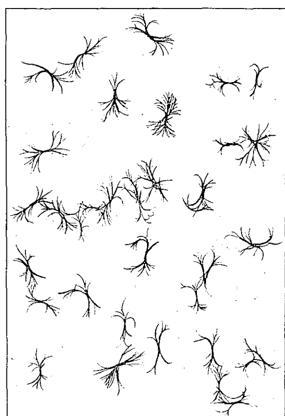


Fig. 47. Obtusatsaures Kalium

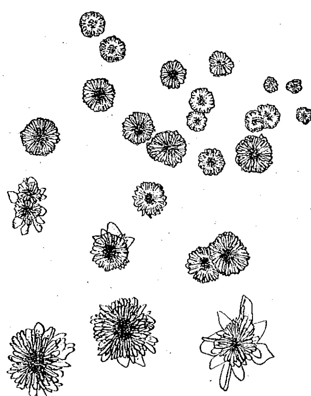
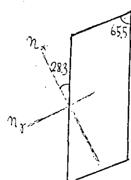


Fig. 48 Obtusatsaures Baryum





F g. 49. Obtusatsaures Chinolin.

Mit G. W. Py.-Lösung bildet die Obtusatsäure gebüschelte, feine Nadeln, die zum Charakterisieren wenig geeignet sind. Dagegen bildet sie mit G. A. Q-Lösung dünne Parallelogramme (Fig. 49) mit einer Spitzwinkel von ca 65.5° und schiefer Auslöschung ($\varphi = 28.3°$).

Versuchsbeispiel : Bisjetzt wurde die Obtusatsäure nur in einigen *Ramalina*-Arten und zwar immer in Begleitung der Evernsäure aufgefunden. Werden die Schnitte der *Ramalina pollinaria* unter Zusatz von Kaliumca.bonatlösung (10%) mikroskopiert, so wird die an den Markhyphen abgelagerte Obtusatsäure nicht weggelöst, sondern sich als schwerläsliches Kaliumsalz absetzt, sodass das Hyphengeflecht undurchsichtig getrübt erscheint. Extrahiert man wie üblich einige Thallus-Schnitzel der *Ramlina pollinaria* auf dem Objekt-

träger mit Aceton, krystallisiert das getrocknete Extrakt zwischen Deckglas und Objektträger mit Aceton aus G.E.-Lösung um, so erhält man die geraden Nadeln (Fig. 46 b), weil die Flechte auch Evernsäure enthält. Setzt man aber auf dasselbe Extrakt die G.A.Q.-Lösung hinzu, so erhält man das gut ausgebildete Chinolinsalz (Fig. 49), dessen Bildung durch die Beimengung der Evernsäure gar nicht beeinflusst wird.

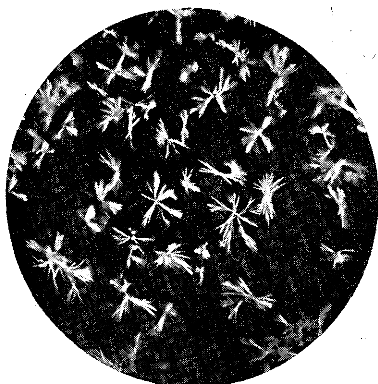
Zur scharfen Trennung der beiden Säuren im kleinen extrahiert man etwa 5 g Thalli im Soxhlet mit Äther, verdampft den Äther-Auszug und rührt den Rückstand mit 10% iger Kaliumcarbonatlösung gut um, wobei das obtusatsaure Kalium ungelöst bleibt, während die Evernsäure in Lösung geht. Man säuert das ungelöste mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther. Beim Verdampfen des letzteren gewinnt man ziemlich reine Obtusatsäure.

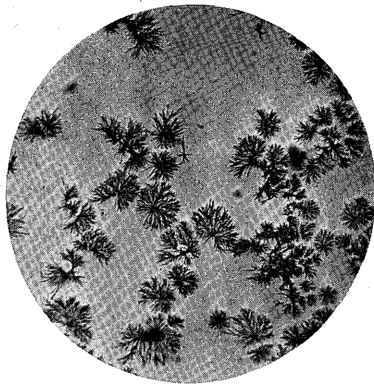
こなはだ屬ニ就テ（其一）

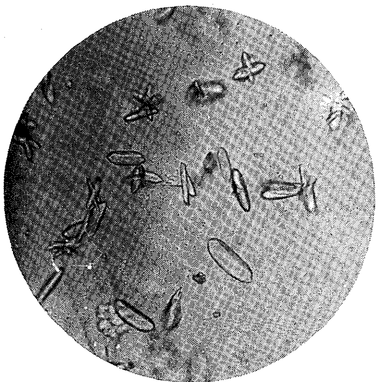
山田幸男

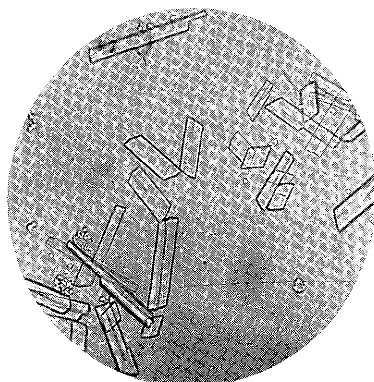
Yukio YAMADA: Notes on *Liagora* (I)

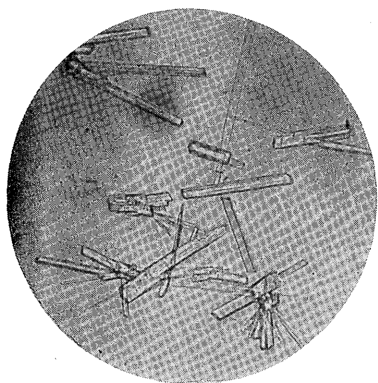
我近海ニこなはだ屬ノ十數種ガ產スル事ハ、特ニ我國南海海藻ノ採集結果ヨリシテ明ニナツテキル事デアルガ、此等ノ種ノ同定ニ關シテハ甚ダシイ困難ガアツテ、未定ノ標本ハ勿論ノコト已ニ同定セラレタル種名ニ關シテモ多大ノ疑問ガアツテ吾人ヲ惱マシテ居タモノデアル。ソノ原因ハ矢張リ古ク記載セラレタ種ニ就テハモトヨリ更ニ比較的近年ニ記載セラレタモノニ於テスラソノ內景、特ニ今日重要ナ分類上ノ特徵ト見做サレル生殖器官等ニ關シテ何等ノ記述ガナイ爲ニ斷定的ニ種名ヲ定メルニハ記相文ノミデハ一向ニ埒ガアカズ、夫々原標本ヲ檢シタ上デ決定ヲシナケレバナラナイカラデアル。筆者ハ先年來我國南海ノ材料ヲ多量ニ得テ此等ニ關シテハ可成リニ詳細ナ智識ヲ獲ルコトガ出來タノデアルガ、サテ此等ノ種ノ同定ト云フ點ニナルト上述ノ樣ナ理由デ自信ノアル決定ガ出來ナカツタ。然ルニ幸ナコトニハ昨年末カラ本年三月ニカケテ北米加州バークレー市ナルカリフォルニア大學植物學教室ノ SETCHELL 教授ノ許ニ滯在スルコトヲ得テ此ノ類ニ就テ大イニ得ル所ガアツタト思フノデ此處ニソノ大略ヲ記シテ見度イ。

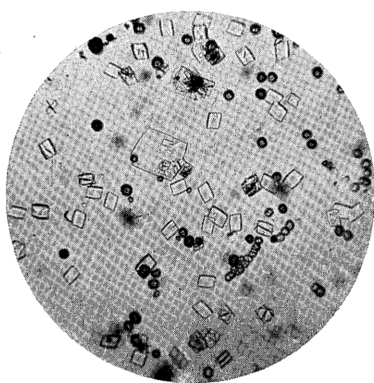

1


2


3


4


5


6

Y. ASAHINA: Microchemischer Nachweis der Flechtenstoffe (IV)
朝比奈泰彦： 地衣成分ノ顯微化學的證明法（其四）